Ueber die

Oxydationsprodukte

des

Dichlornaphtalin's,

Iso-Dichlornaphtochinon und Chlorphtalsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

PET. FRIEDR. MUELLER

AUS KLEINKARLBACH.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0185

Seinen theuren Eltern

aus

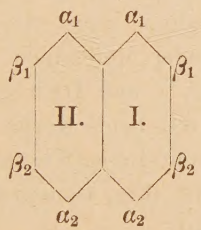
Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

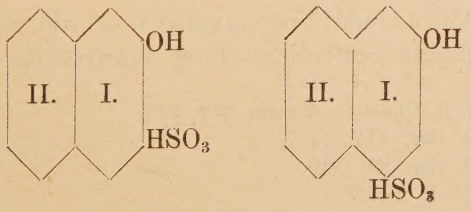
vom

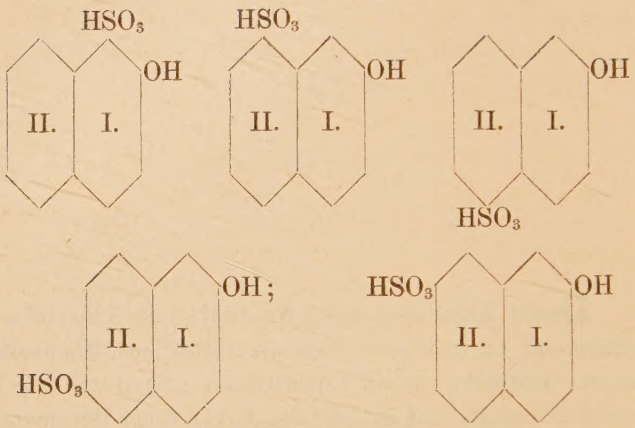
Verfasser.

Durch Behandeln des β-Naphtol's mit Schwefelsäure können der Theorie nach sieben verschiedene Monosulfonsäuren entstehen, deren Constitution sich durch die folgenden Schemata und mittelst der Jolin'schen Bezeichnung einfach erläutern lassen. Zum bessern Verständnis möchte ich die untereinander gleichen Stellungen in jedem Kerne mit α_1, α_2, β_1 und β_2 bezeichnen.



Wie schon der Name β-Naphtol sagt, steht die Hydroxylgruppe, OH, in einer der β-Stellungen. Ich nehme an, die Hydroxylgruppe stehe im Kerne I β, und gelange dann nach der Theorie zu folgenden Isomerien der Beta-Monosulfonsäuren.





Von diesen der Theorie nach möglichen Monosulfonsäuren sind bis jetzt nur zwei dargestellt worden: Die eine mit β-Naphtol-β-sulfonsäure bezeichnet, wurde von L. Schäffer[1]) erhalten, dann von Claus[2]) und Zimmermann eingehender untersucht und für sie wurde endlich durch Claus[3]) und Dehne nachgewiesen, dass beide Substituenten auf beide Kerne vertheilt sind; während die andere, β-Naphtol-α-sulfonsäure, von Bayer & Co.[4]) dargestellt wurde und ihrer Constitution nach noch vollständig unbekannt ist. —

Beide Säuren unterscheiden sich im wesentlichsten dadurch, dass die Kalisalze und Natronsalze der Bayer'schen Säure in Alkohol leicht löslich und sehr hygroskopisch sind, während die entsprechenden Salze der Schäffer'schen Sulfonsäure in Alkohol unlöslich und nicht hygroskopisch sind.

Von Claus und Zimmermann wurde aus dieser Schäffer'schen Sulfonsäure durch Einwirkung von drei

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 152, 296.
[2]) Berl. Ber. XIV, 1477.
[3]) Berl. Ber. XV, 319.
[4]) D. R. P. 18077.

Molekülen Phosphorpentachlorid bei 165° C. ein Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 135° C. erhalten, das mit dem von Clève erhaltenen sog. ε-Dichlornaphtalin, durch Erhitzen von β-Naphtoldisulfonsäure mit Phosphorpentachlorid dargestellt, als identisch erkannt wurde.

Claus und Dehne zeigten, dass dieses Dichlornaphtalin durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,13 im zugeschmolzenen Rohre bei einer Temperatur von 190—200° C. in drei Stunden vollständig zu einer Monochlorphtalsäure oxydirt wird, während schwächere Salpetersäure das Dichlornaphtalin nicht angreift und Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 Gemische von Nitrationsprodukten und Monochlorphtalsäure liefert.

Diese Oxydationsversuche nahm ich auf die gütige Veranlassung des Herrn Prof. A. Claus wieder auf, in der Hoffnung, zu einem neuen, dem bekannten isomeren, Dichlornaphtochinon zu kommen, das, mit Phosphorpentachlorid erhitzt, analog dem α-Dichlornaphtochinon ein Pentachlornaphtalin liefern konnte. Durch Oxydation eines solchen Pentachlornaphtalin's müsste dann eine einfach- oder mehrfachgechlorte Phtalsäure erhalten werden können und darnach ein weiterer Rückschluss auf die Constitution der Schäffer'schen β-Naphtolsulfonsäure möglich sein: Dies zu erreichen, war die Absicht vorliegender Arbeit.

Als Ausgangsmaterial diente für meine Untersuchungen die Schäffer'sche β-Naphtolsulfonsäure. Zur Darstellung derselben wurde nach Zimmermann fein gepulvertes β-Naphtol mit $1^1/_2$ Theilen concentrirter Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbade bei 100° C. behandelt und die gebildete Säure dann in Wasser gegossen.

Kaltes mit Eis gekühltes Wasser, nach den Untersuchungen des Herrn v. d. Lippe im hiesigen Laboratorium zur Darstellung der α-Naphtolsulfonsäure sehr empfohlen — indem dadurch der Bildung des braunschwarzen harzartigen Körpers bedeutend vorgebeugt wird — zeigte sich auch hier sehr vortheilhaft. Auch fand ich es für praktischer, die Abstumpfung der freien Schwefelsäure mit Kalk zu bewerkstelligen und zugleich durch vollständige Neutralisation das Kalksalz der β-Naphtolmonosulfonsäure darzustellen, und dann durch Zersetzung mit Soda in das Natriumsalz überzuführen. Ein Ueberschuss von kohlensaurem Kalk bei der Abstumpfung schadet nicht, da doch durch die Soda wieder kohlensaurer Kalk ausgeschieden wird. Durch Filtration und Auslaugen mit Wasser lässt sich das Natriumsalz von dem unlöslichen kohlensauren Kalk trennen und wird durch Eindampfen in sehr schönen glänzenden weissen Blättchen erhalten.

Diese Darstellung hat namentlich den Vortheil, dass sie ungemein rasch geht, indem man nur zu filtriren und auszulaugen hat und doch ein sehr schönes reines Salz erhält, das nur Spuren von Kalk enthält und demnach

für die Behandlung mit Phosphorpentachlorid besser geeignet ist, wie solches, das Spuren von Blei enthält, die nach der Darstellungsweise von Zimmermann leicht vorhanden sein können.

Darstellung von Dichlornaphtalin.

Zur Darstellung dieses eigentlichen Ausgangsproduktes zu meinen Untersuchungen wurde im Wesentlichsten die Originalarbeit von Claus und Zimmermann zu Grunde gelegt.

Nach dieser Arbeit ist besonders die Temperatur von grossem Einfluss auf die Bildung von Dichlornaphtalin, und es soll darnach die grösste Ausbeute an Dichlornaphtalin dadurch erhalten worden sein, dass man das bei 130 — 140° C. getrocknete Kalisalz der β-Naphtolmonosulfonsäure mit 3 Molekülen Phosphorpentachlorid während 5 Stunden auf 165° C. im Oelbade erhitzt, das Reaktionsprodukt mit Wasser wäscht und dann mit Wasserdämpfen destillirt: Auf diese Weise soll man 28% gegenüber der theoretischen Ausbeute von 75% erhalten.

Nach den Untersuchungen von Claus und Zimmermann entstehen, wie sich aus den allgemeinen Regeln über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf organische Sauerstoffverbindungen erwarten liess, nebenbei Verbindungen, die sich von der β-Naphtolsulfonsäure durch Ersetzung der sauren oder der Naphtolhydroxylgruppe, oder auch der ganzen Sulfongruppe durch Chlor erwarten lassen, und die durch Combination dieser drei Möglichkeiten sich ergeben. Ferner Anhydrite der Naphtolsulfonsäure, und wie sich auch aus der grossen Neigung

des β-Naphtols zur Aetherbildung schliessen liess, Phosphorsäureäther. —

Zur näheren Einsicht in die Bildungsweise und Trennung der einzelnen Verbindungen verweise ich auf die Arbeit von Claus und Zimmermann. — Für uns kommt vor Allem nur in Betracht, möglichst grosse Ausbeuten an Dichlornaphtalin zu erzielen, und die Trennung dieses, sowie des nebenbei gebildeten Chlornaphtols sowohl von den übrigen Verbindungen als auch von einander selbst glatt und einfach zu erreichen. —

Zimmermann erreichte diese Trennung durch Destillation mit Wasserdämpfen, indem sowohl Dichlornaphtalin als Chlornaphtol überdestillirten, während alle andern Verbindungen im Destillationskolben zurückblieben. Auf diese Weise brachte er wohl alles Dichlornaphtalin aus dem Reaktionsprodukt, nicht aber alles Chlornaphtol, das als werthvolles Nebenprodukt nicht verloren gehen durfte. Neben dem fertig gebildeten Chlornaphtol, das durch Wasserdämpfe zu trennen war, blieben noch Verbindungen zurück, aus denen noch Chlornaphtol gebildet werden konnte, so nach Zimmermann Verbindungen, die noch Chlornaphtol liefern mussten, von folgender Zusammensetzung:

$$O = P\begin{cases} OC_{10}H_6Cl \\ OH \\ OH \end{cases}$$

und

$$O = P\begin{cases} OC_{16}H_6Cl \\ OC_{16}H_6SO_3H \\ OC_{16}H_6Cl \end{cases};$$

Er erreichte dies dadurch, dass er diese in Wasser unlöslichen Verbindungen in Alkohol löste und mit heissem Barytwasser digerirte, den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure beseitigte und durch Auskochen mit heissem

Wasser das gebildete Chlornaphtol in Lösung brachte und durch Erkalten auskrystallisiren liess.

Genau nach diesen Vorschriften stellte ich mein Dichlornaphtalin dar. Das bei 140° C. getrocknete β-naphtolsulfonsaure Natrium mischte ich mit 3 Molekülen Phosphorpentachlorid und erhitzte im Oelbad während 5 Stunden auf 165° C., um dann nach dem Auswaschen mit Wasser das Reactionsprodukt mit Wasserdämpfen zu destilliren. Wenn auch diese Vorschriften sehr leichtverständlich sind, so konnte ich anfangs doch nie zu den Ausbeuten an Dichlornaphtalin gelangen, die Zimmermann erhielt. Nach längerer Zeit und Beobachtung verschiedener Verhältnisse erhielt ich aber nicht nur 28%, sondern immer 35—40%. Dazu musste ich jedoch mit grösseren Quantitäten arbeiten; erst bei Anwendung von 250 Gramm naphtolsulfonsaurem Kali in einem geräumigen Kolben, der bis zu $^2/_3$ im Oelbald gehalten wurde, und bei möglichst rascher Temperaturerhöhung auf 165° C. und möglichst 6 — 7 Stunden constant bleibender Temperatur konnte ich zu dieser Ausbeute gelangen.

Die rasche Temperaturerhöhung scheint die Aetherbildung mehr zu verhindern, und die Anwendung grosser Quantitäten lässt das Phosphorpentachlorid mehr zur Einwirkung kommen, ohne sich zu verflüchtigen.

Ebenso ist die Feuchtigkeit sehr zu vermeiden, da ausserdem sehr viel Phosphorpentachlorid in Form von Phosphoroxychlorid abdestillirt, ohne einzuwirken; Daher ist es sehr zu empfehlen, das scharf getrocknete Salz mit dem Phosphorpentachlorid in einer heissen Reibschale zusammen zu reiben und den im Oelbad schon angewärmten Kolben möglichst rasch zu beschicken. Bemerkt muss jedoch werden, dass die Ausbeute an Chlornaphtol unter diesen Umständen kaum 2% betrug.

Statt wie Zimmermann die Phosphorsäureverbindungen in Alkohol zu lösen und mit Barytwasser zu verseifen, wurde für besser befunden, den Destillationskolben bei der Destillation mit Wasserdämpfen in einer Babo'schen Halbkugel zu erhitzen, während 2—3 Tage.

Im Rückstand konnte nach obiger Methode kein Chlornaphtol mehr aus den Destillationsrückständen erhalten werden. Die Aether scheinen demnach schon durch anhaltendes Kochen mit Wasser verseift zu werden und das sich bildende Chlornaphtol mit den Wasserdämpfen überzugehen. Für diese Vermuthung spricht auch der Umstand, dass in den ersten sechs Stunden der Destillation das Destillationsprodukt als feste Masse im Kühlrohr sich absetzt, worauf dann das Destillationswasser klar abläuft: Erst am zweiten Tag destillirt Chlornaphtol als feine weisse wollige Nadeln über, ohne sich im Kühlrohre festzusetzen.

Dass erst nach 10—12stündigem Kochen diese Aether durch Wasser zerlegt werden, wurde auf die Weise erkannt, dass bei einem Versuche die Destillation, sobald klares Wasser abtropfte, unterbrochen wurde, dass dann die Destillationsrückstände nach dem Erkalten abfiltrirt wurden und die Rückstände von neuem der Destillation unterworfen wurden: Erst nach 10—12stündigem Erhitzen destillirten die feinen, wolligen Nadeln über, ohne sich im Kühlrohre festzusetzen.

Da gerade die praktischen Verhältnisse einen grossen Einfluss auf die Ausbeute an Dichlornaphtalin haben, so schien es besser, zur Trennung des Dichlornaphtalin's vom Chlornaphtol das noch feuchte Destillationsgemisch mit Natronlauge zu zerreiben und während 2—3 Stunden zu digeriren, um das Chlornaphtol als Natronsalz in eine lösliche Form zu bringen, um es vom unlöslichen Dichlornaphtalin abzufiltriren. Das so erhaltene Dichlornaphtalin gut mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und

aus Aether krystallisirt, gibt immer einen constanten Schmelzpunkt von 135° C., während aus der alkalischen Chlornaphtolkaliumlösung nach dem Fällen mit Salzsäure und Auswaschen des Niederschlags mit kaltem Wasser Chlornaphtol erhalten wird, welches, aus Aether umkrystallisirt, constanten Schmelzpunkt 115° C. zeigt.

Nach der Methode von Zimmermann, beide Körper mit verdünntem Alkohol zu trennen, war eine mehrmalige Umkrystallisation beider Körper nicht zu vermeiden, denn einerseits ist Dichlornaphtalin nicht absolut unlöslich in verdünntem Alkohol, und andererseits kann nie alles Chlornaphtol durch verdünnten Alkohol dem Dichlornaphtalin entzogen werden, so dass immer Schwankungen der Schmelzpunkte eintreten.

Iso-Dichlornaphtochinon.

Die Versuche von Claus und Dehne zeigen, dass ganz verdünnte Salpetersäure das Dichlornaphtalin gar nicht angreift, während concentrirtere Salpetersäure Nitroprodukte liefert und nur eine Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,13 bei 200° C. alles Dichlornaphtalin zu Monochlorphtalsäure oxydirt.

Ein Versuch, bei welchem mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,13 während 5 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150°—160° C. erhitzt wurde, zeigte eine Einwirkung, die von diesem Oxydationsmittel später ganz absehen liess: Der Inhalt der Röhre hatte sich grün gefärbt und in dieser grünen Flüssigkeit schwammen kleine gelbe schwammartige Kügelchen.

Nach der Trennung durch Filtration und Auswaschen mit Wasser gab die ätherische Ausschüttelung der wässrigen Lösung beim Verdunsten weisse Kryställchen, die bei 148° C. schmelzen, Chlor enthalten und in Wasser mit saurer Reaction leicht löslich sind, jedenfalls also Monochlorphtalsäure.

Der in Wasser ungelöst gebliebene Rückstand löste sich leicht in Aether und hinterliess beim Verdunsten ein Gemenge von gelben und weissen Nadeln, dessen Schmelzpunkt zwischen 140 und 142° C. lag. Von Kalilauge wurde dieses Gemisch schon in der Kälte angegriffen. Die Flüssigkeit färbte sich roth und hinterliess nach dem Kochen und Filtriren weisse Kryställchen, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 135° C. schmolzen, während die rothe Lösung durch Säure gelblich gefällt wurde. Hier lag jedenfalls das Zwischenprodukt

zwischen Dichlornaphtalin und Monochlorphtalsäure vor, das darzustellende β-Dichlornaphtochinon.

Nachdem ich durch diese Versuche eingesehen hatte, dass die Salpetersäure leichter Monochlorphtalsäure bildet, oder aber das Dichlornaphtalin gar nicht angreift, also nur vorübergehend Dichlornaphtochinon bildet, welches sofort zu Monochlorphtalsäure weiter oxydirt wird, verliess ich dies Oxydationsmittel und versuchte die Oxydation mit Chromsäure.

Nach verschiedenen Vorversuchen fand ich folgende Methode als die beste: Es werden in 25 Grm. Eisessig 5 Grm. Dichlornaphtalin gelöst und unter Abkühlen 5 Grm. krystallisirte Chromsäure in das Kölbchen eingetragen. Nach Beendigung der anfangs sehr stark eintretenden Reaction erhitzt man noch 2—3 Stunden auf dem Wasserbade und giebt abermals in kleinen Mengen 5 Grm. Chromsäure zu, um dann nochmals mehrere Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen. Das Reactionsprodukt wird sofort noch heiss in viel Wasser gegossen und heftig geschüttelt. Es scheiden sich sofort gelbe Flocken aus, die sich durch längeres Schütteln zusammenballen, während die Flüssigkeit, von dem in dieser verdünnten Essigsäure löslichen Chromoxyd grün gefärbt, ganz klar bleibt. Der gelbe Körper zeigt nach dem Filtriren und Umkrystallisiren aus Aether einen Schmelzpunkt von 144—146° C. Er ist jedoch noch nicht ganz rein, denn er sublimirt in gelben wollartigen Nadeln, die mit weissen Nadeln gemischt sind.

Von Natronlauge wird er schon in der Kälte angegriffen und löst sich beim Kochen unter Rothfärbung fast vollständig auf, bis auf wenig kleine weisse Kryställchen, deren Schmelzpunkt nach der Reinigung durch Sublimation bei 135° C. gefunden wird. Somit erhält man auch bei der Oxydation mit Chromsäure kein ganz

glattes Resultat, jedoch in überwiegender Menge den gelben Körper.

Die Versuche, in verdünnteren Lösungen und mit weniger Chromsäure zu oxydiren, oder auch die Chromsäure in Eisessig gelöst und dann zur Reaction gebracht, anzuwenden, gaben immer ungünstigere Resultate.

Wie wir gesehen haben, wird aber auch durch Chromsäure nicht alles Dichlornaphtalin oxydirt, es bleiben immer unzersetzte Krystalle von Dichlornaphtalin: aber trotzdem geht auch hier zugleich immer für einen Theil die Oxydation weiter. Das durch Chromoxyd grün gefärbte Filtrat wurde mit Kalilauge übersättigt, gekocht und das abgeschiedene Chromoxyd abfiltrirt. Das Filtrat wurde nun eingeengt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt: Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben weisse Kryställchen, die nach dem Umkrystallisiren bei 148° C. schmelzen, chlorhaltig sind und sich mit saurer Reaction in Wasser lösen; somit ist auch hier die Oxydation bis zur Monochlorphtalsäure, jedoch in sehr geringer Menge gegangen.

Die Trennung des unzersetzten Dichlornaphtalin's von dem gelben Oxydationsprodukt ist eine sehr schwierige. Mehrmalige Umkrystallisationen aus Alkohol, Aether, Methylalkohol, Chloroform und Eisessig führten nicht zum Ziel; Beide Körper krystallisiren immer zusammen aus. Nur Benzol und Ligroin (über 150° C.) scheinen sich zur Trennung zu eignen, insofern als der gelbe Körper sich in ihnen leichter löst. Allein die Trennung ist auch so noch keine vollständige, sondern erst durch Zuhilfenahme von fraktionirter Sublimation lässt sich zur vollständigen Trennung kommen. Zur Trennung wurde daher folgender Weg eingeschlagen. —

25 Grm. des Gemisches werden zweimal aus Ligroin umkrystallisirt: Das zuerst auskrystallisirte Dichlornaph-

talin kann entfernt werden. Die Mutterlauge scheidet dann kleine gelbe, sternförmig angeordnete Nadeln ab, die mit wenig Benzol übergossen werden. Das Filtrat wird zur Krystallisation gebracht und die Kryställchen fraktionirt sublimirt. Die fraktionirte Sublimation wird am besten so vorgenommen, dass das Uhrglas durch ein Luftbad erwärmt wird, dessen Temperatur abgelesen und geregelt werden kann. Schon bei 115° C. sublimiren weisse Nadeln (Dichlornaphtalin), während bei 120° C. sich gelbe Nadeln zeigen: Man bleibt daher 2—3 Stunden auf 120° C. stehen und geht nie über 125° C.; sodann wechselt man den Trichter und geht bis gegen 130° C. Die jetzt sublimirenden gelben Nadeln lösen sich vollständig in Kalilauge, ein Beweis, dass alles Dichlornaphtalin getrennt ist. Den Schmelzpunkt dieser Nadeln fand ich bei 148—149° C. (uncorr.).

Diese Darstellungsart ist zwar umständlich, jedoch nur so konnte man zu einem ganz reinen Produkt gelangen, das jedoch nur zur Analyse und, um überhaupt die Eigenschaften zu studieren, dargestellt wurde; denn es werden durch diese Methode nur 4—5% reines Produkt gewonnen. Für die meisten späteren Umsetzungen konnte das unreine benützt werden.

Nachstehende Elementaranalysen stimmen auf die Formel von Dichlornaphtochinon.

Zur Verbrennung wurden angewendet:

0,1652 Grm., diese ergaben:

0,8146 Grm. CO_2 = 0,0858 Grm. C = 52,54% C und

0,0316 Grm. H_2O = 0,00351 Grm. H = 2,12% H.

Ferner ergab eine Chlorbestimmung dieses Körpers bei Anwendung von 0,5067 Grm. Substanz 0,6506 Grm. AgCl = 0,1607 Grm. Cl = 31,75% Cl.

Eine zweite Verbrennung lieferte folgende Resultate: Angewendet 0,1265 Grm. Substanz ergaben:

0,2441 Grm. CO_2 = 0,06655 Grm. C = 52,60% C und
0,0254 Grm. H_2O = 0,00282 Grm. H = 2,23% H.

Stellen wir die Resultate zusammen, so finden wir:

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	52,86%	52,54	52,60
H	1,76 „	2,12	2,23
Cl	31,45 „	31,75	—

Dieses neue Dichlornaphtochinon krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln, ist in Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform leicht, in Alkohol und Eisessig schwer löslich.

Schon kalte Kalilauge greift es unter Rothfärbung an unter Chlorabspaltung: Es geht dabei jedenfalls ähnlich, wie das schon lange bekannte Dichlornaphtochinon vom Schmelzpunkt 189° C., in einen Oxykörper über. Die Darstellung dieses neuen Iso-Chloroxynaphtochinon's werde ich später beschreiben.

Zur näheren Erklärung des eben erhaltenen Dichlornaphtochinon's möchte ich erwähnen, dass man unter dem Namen „Chinon" gewisse Oxydationsprodukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe zusammenzufassen pflegt, die aus den letzteren so entstehen, dass für 2 Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffes 2 Sauerstoffatome eintreten.

Die Ansichten über die Constitution der Chinone gehen bei unsern besten Forschern weit auseinander. Schon Kolbe[1]) und Gerhardt[2]) stellten eine Formel $C_6H_2O_2\{H_2$ für das Chinon auf; Strecker[3]) gab die Formel $C_6H_4O\{O$; Kekule's[4]) Anschauung dagegen war

[1]) Lehrb. I. 475.
[2]) Traité 3. 131.
[3]) Dt. chem. Ges. 1875, 759.
[4]) Ann. chem. Ph. 137. 130.

eine von diesen ganz abweichende, wie aus folgender Formel ersichtlich ist.

Graebe[1]) gelangte doch infolge neuerer Untersuchungen zu der Ansicht, dass das Chinon ein Oxydationsprodukt des Benzol's sei, indem zwei H durch zwei Sauerstoff ersetzt seien. Für diese Ansicht sprechen weiter die Untersuchungen von Petersen:[2]) Dieser ging, um die Constitution der Chinone festzustellen, vom Hydrochinon aus. (Er wies den Hydroxylgruppen die Stellung 1 : 4 an.)

Seiner Ansicht schlossen sich später Salkowski und Korné an, die einen direkten Beweis dafür beigebracht zu haben glaubten. Diese Ansicht wurde dann auf alle übrigen Chinone ausgedehnt und man definirt dieselben dahin, dass Chinone diejenigen aromatischen Verbindungen seien, die durch die zweiwerthige Sauerstoffgruppe <—O—O—> charakterisirt würden.

[1]) Zt. Chem. 1867, 34.

[2]) Dt. chem. Ges. 1873, 371.

Darstellung des Iso-Chloroxynaphtochinon's.

Es ist zuerst von Graebe[1]) nachgewiesen, dass in dem Dichlornaphtochinon vom Schmelzpunkt 189° C. ein bewegliches Chloratom vorhanden ist, das durch Kalilauge leicht herausgenommen und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt werden kann: Er gelangte dadurch zu einem Chloroxynaphtochinon, dessen Schmelzpunkt er über 200° C. liegend angibt.

In gleicher Weise lässt sich das Chlor in dem Isochinon durch Kalilauge herausnehmen und durch eine Hydroxylgruppe ersetzen. Dass nur die Hälfte, also nur 1 Chloratom des Dichlornaphtochinon's beweglich ist, beweist folgender Versuch:

0,3256 Grm. Dichlornaphtochinon wurden mit Kalilauge gekocht, sodann die rothe alkalische Lösung nach dem Filtriren mit chlorfreier Salpetersäure angesäuert, die ausgeschiedenen gelbrothen Flocken abfiltrirt und das Filtrat mit salpetersaurem Silber versetzt, es fiel Chlorsilber, das getrocknet und gewogen

0,2053 Grm. AgCl = 0,0508 Cl = 15,60% Cl

ergab, während die Theorie den Austritt von 15,65% Cl verlangt.

Die Darstellung des reinen Oxychinon's gelang jedoch erst, nachdem ein nebenbei gebildeter rother Farbstoff durch Alaun gefällt werden konnte und das Filtrat durch Thierkohle gereinigt war.

[1]) Ann. d. Chem. & Pharm. 149, 14.

Am besten erhält man diese Isochlornaphtalinsäure, wenn man das Dichlornaphtochinon in Alkohol löst und darauf mit einer alkoholischen Alkalilösung in einem Kolben mit Rückflusskühler während 10 Minuten aufkochen lässt. Nach dem Abfiltriren und Nachwaschen mit reinem Alkohol bleibt das reine Kalisalz resp. Natronsalz mit etwas Dichlornaphtalin auf dem Filter zurück. Durch Auswaschen mit Wasser geht das Alkalisalz in Lösung, während das Dichlornaphtalin zurückbleibt. Das ursprüngliche alkoholische Filtrat enthält auch noch etwas Alkalisalz, da wir verdünnten Alkohol hatten. Dasselbe lässt sich daraus gewinnen, indem man den Alkohol abdestillirt, den Rückstand in Wasser löst, mit Alaunlösung versetzt, filtrirt und das Filtrat nochmals mit Thierkohle schüttelt; in der jetzt filtrirten Lösung ist neben Kalihydroxyd ganz reines Chloroxynaphtochinonkalium.

Aus dieser so gereinigten Lösung des Alkalisalzes fallen auf Zusatz von Salzsäure sehr schöne gelbe wollähnliche Nadeln, welche die reine Chlornaphtalinsäure repräsentiren, wie folgende Analyse zeigt.

0,2676 Grm. der getrockneten und sublimirten Verbindung ergaben:

0,5612 Grm. $CO_2 = 0{,}1535$ Grm. C $= 57{,}35\%$ C

ferner

0,0682 Grm. $H_2O = 0{,}00757$ Grm. H $= 2{,}82\%$ H

Die Formel des Chloroxynaphtochinon's

$C_{10}H_5ClO_3$ verlangt:

$57{,}55\%$ C und $2{,}39\%$ H.

Der Schmelzpunkt der sublimirten Isochlornaphtalinsäure wurde bei 205° C. gefunden.

Die Säure löst sich wenig in kaltem Wasser mit gelblicher Farbe, in heissem Wasser mehr mit gelbrother Farbe.

Von Salzen habe ich ausser dem Kali und Natronsalz nach oben angegebener Methode, noch das Silbersalz, Bleisalz und Kupfersalz dargestellt.

Das Kalium- und Natriumsalz.

Durch alkoholische Kali- resp. Natronlauge aus Dichlornaphtochinon erhalten, nach obiger Methode gereinigt, sind sehr leicht mit rother Farbe in Wasser löslich, konnten jedoch nicht krystallisirt erhalten werden. Nur das Natronsalz erhält man in schönen metallglänzenden Blättchen, wenn man in einer Porzellanschale bis zu einem Brei eindampft und dann rasch abkühlt.

Das Silbersalz

wurde durch doppelte Umsetzung des Natronsalzes mit salpetersaurem Silber erhalten. 1 Grm. Natriumsalz in nicht sehr viel Wasser gelöst, setzt sich mit salpetersaurem Silber sofort in chlornaphtalinsaures Silber um, das als rother pulverförmiger Niederschlag am Boden absetzt.

Es löst sich sehr schwer in Wasser, aber leicht in Ammoniak, woraus es jedoch durch Säure nicht mehr ausgeschieden wird. Zum Krystallisiren konnte es nicht gebracht werden.

Davon wurde in der Weise eine Silberbestimmung gemacht, dass 0,5324 Grm. Substanz abgeglüht und im Wasserstoffstrom zu met. Silber reducirt wurde; es ergab 0,1825 Grm. Ag = 34,28% Ag. —

Berechnet für die Formel: $Ag . C_{10}H_4ClO_3$:

34,23% Ag.

Das Kupfersalz

wurde ebenfalls durch doppelte Umsetzung mit schwefelsaurem Kupfer aus dem in Wasser gelösten Natronsalz erhalten. Es fällt sofort ein dunkelrother bis violetter Niederschlag, der sehr schwer in Wasser löslich ist und ebenfalls nicht krystallisirt.

Die Kupferbestimmung wurde ausgeführt durch Glühen von 0,6537 Grm. Substanz im Porzellantiegel, auflösen in Salpetersäure und fällen mit Kalilauge als $Cu(OH)_2$. Dasselbe wurde durch Glühen in das Oxyd übergeführt und gewogen; wobei sich ergab

0,1089 Grm. CuO = 0,08695 Cu = 13,29% Cu;

Berechnet für die Formel: $Cu . (C_{10}H_4ClO_3)_2$:

13,25% Cu.

Das Bleisalz.

Das Bleisalz wurde wiederum wie Silber- und Kupfer-Salz aus dem Natronsalz durch Zersetzung mit salpetersaurem Blei erhalten.

Das Salz fällt als voluminöser gelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag; dessen Bleigehalt durch Abglühen mit Schwefelsäure bestimmt wurde.

Angewendet: 0,4715 Grm., ergaben: 0,2288 Grm, SO_4Pb = 0,1563 Grm. Pb = 33,15% Pb. —

Berechnet für die Formel: $Pb . (C_{10}H_4ClO_3)_2$:

33,28% Pb.

Alle Salze waren vor der Bestimmung bei 110° C. getrocknet.

Das Nickel-, Kobalt- und Eisensalz besitzen rothe Farbe; die beiden ersteren mit einem Stich ins Violette, das letztere rostfarben.

Das Ammoniaksalz zeigt tiefrothe Farbe und verhält

sich wie das Kali- und Natronsalz, während Kalk- und Barytsalz hellrothe Farbe zeigen und gegenüber den Schwermetallsalzen sich leicht in Wasser lösen.

Isochlornaphtochinonanilid:

$$C_{10}H_4ClO_2 . N\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Diese Verbindung erhält man durch Einwirkung von Anilin auf Dichlornaphtochinon und zwar in der Weise, dass man 1 Thl. Dichlornaphtochinon in Alkohol löst, in einem Kolben mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und $1^1/_2$ Theil Anilin in Alkohol gelöst zufliessen lässt. Es fällt als dunkelviolette metallglänzende Verbindung aus, die sich leicht in Eisessig und schwer in Alkohol löst. Der Schmelzpunkt wurde bei 155° C. gefunden.

Bei der Analyse ergaben: 0,3358 Grm. Substanz
9,5839 Grm. CO_2 = 0,15924 Grm. C und
0,0787 Grm. H_2O = 0,003748 Grm. H.

Gefunden:	Berechnet:
67,53% C	67,72% C
3,71% H	3,55% H.

Iso-Chlornaphtochinon-o-Toluidit:

$$C_{10}H_4ClO_2 . N\overset{H}{C_7H_7}.$$

Wurde erhalten durch Einwirkung von 1 Theil o-Toluidin auf 1 Thl. Dichlornaphtochinon. Das Verfahren ebenso wie bei dem Anilid: die alkoholischen Lösungen werden in einem Kolben an einem Rückflusskühler aufkochen lassen. Bei Erkalten scheidet sich ein dunkelviolett glänzender Körper, der aus Eisessig umkrystallisirt wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 175° C.

Iso-Chlornaphtochinon-p-Toluidit:

$$C_{10}H_4ClO_2 . N\overset{H}{C_7H_7}.$$

Diese Verbindung wurde ganz analog der vorhergehenden dargestellt und zeigte sich als kupferfarbener Körper, der sich schwerer in Eisessig löst, wie der vorhergehende und fast unlöslich in kaltem Alkohol ist.

Der Schmelzpunkt wurde bei 164° C. gefunden.

Die Analyse der o-Verbindung ergab bei Anwendung von 0,1932 Grm. Substanz

0,4849 Grm. CO_2 = 0,13225 Grm. C und

0,0716 Grm. H_2O = 0,007959 Grm. H.

Die Analyse der p-Verbindung bei Anwendung von 0,2132 Grm. Substanz

0,5428 Grm. CO_2 = 0,14605 Grm. C und
0,0812 Grm. H_2O = 0,00918 Grm. H.

Die Formel verlangt nach der Theorie:

Berechnet:	Gefunden:	
	o	p
C = 68,57%	68,45% C	68,52% C.
H = 4,03%	4,12% H	4,23% H.

Die drei Amin-Verbindungen sublimiren nicht, lösen sich aber in Natronlauge, der etwas Alkohol zugesetzt ist, mit schönen violetten Farben.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isodichlornaphtochinon.

Wie wir gesehen haben, verhält sich das uns vorliegende Dichlornaphtalin analog dem schon längst bekannten α-Dichlornaphtochinon. Es konnte daher kaum ein Zweifel bestehen, dass auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Pentachlornaphtalin entstehen würde, analog dem von Claus und v. d. Lippe aus α-Dichlornaphtochinon dargestellten.

Analog der Vorschrift liess ich daher, um zu einem solchen Pentachlornaphtalin zu kommen, 2 Moleküle Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül β-Dichlornaphtochinon im zugeschmolzenen Rohr einwirken, indem ich ebenfalls

zuerst anwärmte, dann einige Zeit auf 200° C. blieb und dann 4 Stunden auf 250° C. erhitzte.

Nach dem Erkalten enthielten die Röhren eine schwarze Masse, die mit Wasser gewaschen, sich mit dunkelbrauner Farbe in Aether, Chloroform und Kalilauge leicht, in Alkohol weniger leicht löst. Trotz vielfacher Umkrystallisation und Reinigen mit Thierkohle konnte der Körper nicht heller gebracht werden. Aus der alkalischen Lösung wird mit Salzsäure eine eben solche braune Masse wieder gefällt, die sich zum Theil in Wasser, zum Theil in Ammoniak, ohne die Farbe zu ändern, löst. Da ein gebildetes Pentachlornaphtolin jedoch ein wiederstandsfähiger, weisser Körper sein müsste, der sich nicht in Kalilauge und nur schwer in Alkohol lösen würde, so konnte dadurch mit Sicherheit constatirt werden, dass auf diese Weise kein Pentachlornaphtalin entsteht.

Die Reactionsprodukte der Versuche im zugeschmolzenen Rohre bei 150° C. bestanden aus derselben undefinirbaren braunen harzigen Masse, die schon unter 100° C. schmilzt.

Treibt man das Erhitzen im geschlossenen Rohr bis auf 280° C., so erfolgt Verkohlung.

Die Voraussetzung, dass durch Einführung einer Hydroxylgruppe an Stelle des einen Chloratoms die Sauerstoffatome beweglicher würden, und also vielleicht durch Einwirkung von 3 Molekülen Phosphorpentachlorid auf Chloroxynaphtochinon Pentachlornaphtalin eher entstehen würde, zeigte sich ebenfalls als irrig. Ein Versuch zeigte, dass Chloroxynaphtochinon schon in der Kälte jene rothbraune schmierige Masse entstehen lässt, die auf 100 und 200° C. erhitzt, sich gleich verhielt und über 200° C. erhitzt anfing zu verkohlen.

Auch ein Versuch mit Chloroxychinonkalium ergab

dieselben Produkte: Alle zeigten sich nach dem Lösen in Aether und Abdunsten desselben als braune Massen, die sich leicht in Kali lösen und Chlor enthalten. Dieselben konnten weder zur Krystallisation, noch zur Sublimation gebracht werden.

Dass durch die Beziehungen der Chlor- und Sauerstoff-Atome eine ganz andere Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Naphtalinverbindung bedingt wird, zeigt noch ein weiterer Versuch. Durch Einwirkung von 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül Chloroxynaphtochinon sollte doch, den bis jetzt bekannten Analogien nach, wieder Dichlornaphtochinon entstehen, indem einfach für die Hydroxylgruppe Chlor eingeführt und Salzsäure und Phosphoroxychlorid gebildet würde; doch auch dies tritt nicht ein, es wird immer eine ähnliche Masse wie oben erhalten.

Monochlorphtalsäure.

Wie die vorstehenden Untersuchungen ergeben, scheint es nicht möglich, zu einem Pentachlornaphtalin, dessen Oxydationsprodukte Aufschluss über die Constitution der Schäffer'schen β-Naphtolmonosulfonsäure geben könnten, zu gelangen. Es soll daher versucht werden auf einem anderen Wege zum Ziele zu gelangen.

Der Gedanke liegt sehr nahe, dass durch Abspaltung einer Carboxylgruppe aus der durch Oxydation unseres Dichlornaphtalin's erhaltenen Monochlorphtalsäure eine Monochlorbenzoësäure erhalten werden muss, aus deren Natur direct ein Rückschluss auf die Stellung des Chloratoms in der Monochlorphtalsäure resp. des Dichlornaphtalin's folgen dürfte.

Zur Darstellung der Monochlorphtalsäure dienten die Angaben von A. Claus und Dehne.[1]) Je 5 Gramm Dichlornaphtalin wurden mit 40—50$^{ccm.}$ Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 3—4 Stunden auf 180—200° C. in eingeschmolzenen Röhren erhitzt — die erhaltene grüngefärbte Flüssigkeit mit Aether ausgezogen — der Aether verdunstet und der Rückstand mehrmals aus Aether umkrystallisirt.

Dies so gereinigte Produkt schmolz constant bei 148° C.

Aus dieser Säure wurde das Kalksalz dargestellt, indem die Lösung mit Kalk einige Stunden gekocht, filtrirt und das Filtrat durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurden weisse glänzende Blättchen erhalten, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

(Die übrigen Salze dieser Säure sind schon von A. Claus und Dehne beschrieben worden.)

Der erste Versuch ging dahin, durch Sublimation von Monochlorphtalsäure mit Kalk eine Carboxylgruppe der Monochlorphtalsäure abzuspalten, und als Sublimat eine Monochlorbenzoësäure zu erhalten.

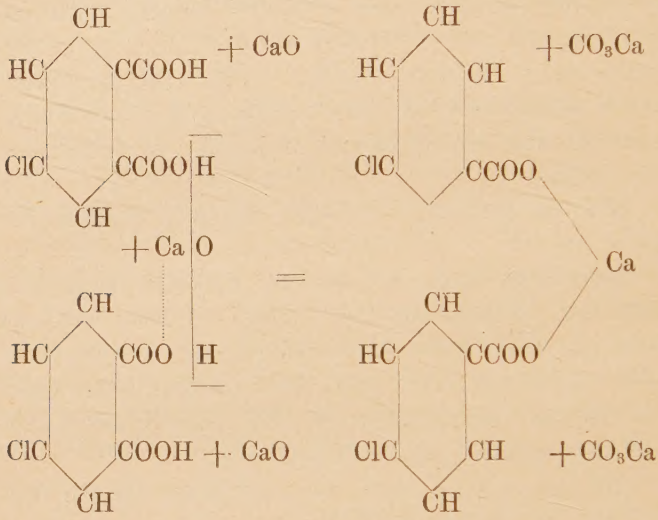
Bei Anwendung eines Molekül Kalk auf 1 Mol. Chlorphtalsäure sublimirte ein weisser Körper, der sich als Kruste ansetzte und constant bei 92° C. schmolz. (Chlorphtalsäureanhydrit.)

Bei überschüssigem Kalk wurde kein Sublimat erhalten, indem sich wahrscheinlich monochlorphtalsaurer Kalk bildete.

Bei einem weiteren Versuch wurden 2 Moleküle Monochlorphtalsäure mit 3 Moleküle Kalk (CaO) in offenen Röhren 4—5 Stunden auf 250° C. erhitzt. Das Reaktionsprodukt brauste mit Säure auf, und es war somit

[1]) Berl. Ber. XV a. 320.

als Reactionsmasse chlorbenzoësaures Calcium und kohlensaures Calcium zu erwarten.



Die weisse Masse wurde in Salpetersäure gelöst und auf Chlor geprüft: Es konnte kein Chlor nachgewiessen werden. Die salpetersaure Lösung wurde sodann mit Aether ausgezogen und mehrmals umkrystallisirt, die ausgefallenen weissen Nadeln zeigten bei den verschiedenen Versuchen verschiedene Schmelzpunkte, die jedoch zwischen 150—154° C. lagen, und auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht einheitlich erhalten werden konnten. Auch die Verbrennungen ergaben verschiedene Resultate: Der Kohlenstoffgehalt lag zwischen 50,3% und 52,5%.

Es scheint demnach ein Gemisch von Monochlorbenzoësäure mit unzersetzter Monochlorphtalsäure vorzuliegen; Da der Schmelzpunkt der m-Monochlorbenzoësäure bei 152° C. liegt und der der Monochlorphtalsäure bei 148° C., ausserdem verlangt die erstere einen Kohlenstoffgehalt von 53,67%, die letztere einen solchen von 47,86%.

Durch Erhitzen der Reactionsmasse auf höhere Temperatur eine vollständige Zersetzung herbeizuführen gelang ebenfalls nicht, da in den Röhren, die über 260° C. erhitzt waren, in salpetersaurer Lösung Chlor nachgewiesen werden konnte, ein Zeichen, dass unter diesen Umständen Chlor umgesetzt wird, was sich auch durch den höher liegenden Schmelzpunkt des gereinigten Reactionsproduktes zu erkennen giebt. Derselbe wurde gegen 157° C. gefunden.

Die Versuche, an Stelle von gebranntem Kalk CaO, trockenen Aetzkalk $Ca(OH_2)$ oder nassen Aetzkalk $Ca(OH)_2$ zu nehmen und schliesslich nicht in offenen, sondern in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen, ergaben dieselben Resultate wie oben. Diese Versuche zeigen, dass die Abspaltung der Carboxylgruppe nicht gelingt, ohne auch Chlor auszuscheiden, und dass die entstehende Chlorbenzoësäure die m-Chlorbenzoësäure, deren Schmelzpunkt bei 152° C. liegt, ist.

Die Entstehung der m-Chlorbenzoësäure lässt jedoch leider keinen Rückschluss auf die Lage des Chloratoms in der Monochlorphtalsäure resp. des Dichlornaphtalin's zu.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen sind im Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. **Ad. Claus** ausgeführt worden.

Am Schlusse meiner Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. **Ad. Claus**, sowie Herrn Professor Dr. **C. Willgerodt** für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

P. Fr. Müller.

Uerdingen a. Rh., im Januar 1884.